

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-185218
(P2001-185218A)

(43) 公開日 平成13年7月6日 (2001.7.6)

(51) Int.Cl.
H 01 M 10/40

識別記号

F I
H 01 M 10/40

テマコード*(参考)
Z 5 H 0 2 9

審査請求 有 請求項の数 3 O.L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-310596(P2000-310596)
(22) 出願日 平成12年10月11日 (2000.10.11)
(31) 優先権主張番号 特願平11-290300
(32) 優先日 平成11年10月12日 (1999.10.12)
(33) 優先権主張国 日本 (JP)

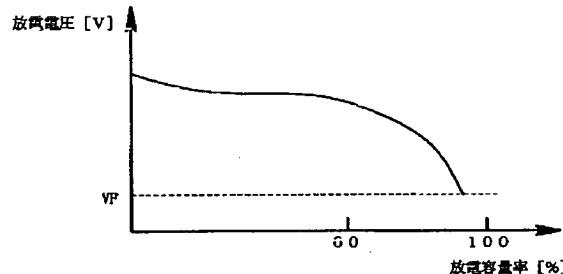
(71) 出願人 000003263
三菱電線工業株式会社
兵庫県尼崎市東向島西之町8番地
(72) 発明者 扇子 敏博
兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線
工業株式会社伊丹製作所内
(72) 発明者 鎌内 正治
兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線
工業株式会社伊丹製作所内
(74) 代理人 100080791
弁理士 高島 一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】 極低温領域における放電初期の放電電圧の低下を抑制し得るリチウムイオン二次電池を提供する。
【解決手段】 正極活物質として、式 $[7 \leq 20 / (\text{比表面積} \times \text{平均粒径}) \leq 9]$ を満たす Li-C_xO系複合酸化物の粒状物を用い、更に正極活物質と一緒に正極に配合する正極用の導電材として、サイズの大きい導電材とサイズの小さい導電材との混合物を用いて、-20°Cの環境下で1C放電を行って得られる放電曲線（横軸：放電容量率[%]、縦軸：放電電圧[V]）が極小値を有しない右下がりの曲線となるようにリチウムイオン二次電池を作製する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 横軸が20°Cの環境下で1C放電を行なったときの放電容量を100%とする放電容量率、縦軸が放電電圧である放電曲線であって、-20°Cの環境下で1C放電を行なって得られたものが、極小値を有しない右下がりの曲線となり、

上記-20°Cの環境下での放電による放電容量が、上記20°Cの環境下での放電による放電容量の60%以上であることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項2】 横軸が20°Cの環境下で1C放電を行なったときの放電容量を100%とする放電容量率、縦軸が放電電圧である放電曲線であって、-20°Cの環境下で1C放電を行なって得られたものが、放電容量率の増加方向に順に極小値と極大値とを有するものであり、極小値と極大値との差は0.1V以下、極小値と放電容量率0%のときの放電電圧との差は0.3V以下となっており、

上記-20°Cの環境下での放電による放電容量が、上記20°Cの環境下での放電による放電容量の60%以上であることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項3】 横軸が20°Cの環境下で1C放電を行なったときの放電容量を100%とする放電容量率、縦軸が放電電圧である放電曲線であって、-20°Cの環境下で1C放電を行なって得られたものが、放電容量率の増加方向に順に第一の極大値、極小値、第二の極大値を有するものであり、

極小値と第二の極大値との差は0.1V以下、極小値と放電容量率0%のときの放電電圧との差は0.3V以下となっており、上記-20°Cの環境下での放電による放電容量が、上記20°Cの環境下での放電による放電容量の60%以上であることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウムイオン二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウムイオン二次電池は、ニッカド電池等に比べ高エネルギー密度、高電圧であるため、近年、携帯電話やノート型パソコンといった携帯機器の駆動源として、急速に採用が進んでいる。さらに、将来においては、採用機器の範囲が広がるものと考えられる。

【0003】一般にリチウムイオン二次電池は、電解液を含浸させたセパレータをシート状の正極とシート状の負極とで挟み込んでなる構造を有している。正極および負極は、正極活性物質または負極活性物質に導電材やバインダー等を混合させてなる正極活性物質層または負極活性物質層を、金属箔などの集電体上に設けて形成される。正極活性物質および負極活性物質としては粒状物が用いられている。

【0004】また、リチウムイオン二次電池においては、金属リチウムが水と反応し易いため、非水タイプの電解液が用いられている。このため、リチウムイオン二次電池は、0°C以下の温度領域でも放電が可能である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、-20°C以下の極低温領域となると、従来のリチウムイオン二次電池においては、放電初期の段階で放電電圧が急激に下降するという特性がある。即ち、通常、低温下においてリチウムイオン二次電池の放電曲線（横軸：放電容量率[%]、縦軸：放電電圧[V]）は、放電容量率の増加方向に順に極小値と極大値とを有するものとなるが、例えば-20°Cの環境下では極小値と極大値との差は0.3[V]～0.5[V]程度、極小値と放電容量率0%のときの放電電圧との差は0.5[V]～1.0[V]程度あり、放電初期の段階で大きな電圧降下が生じている。

【0006】そのため、場合によっては放電電圧が機器に設定された停止電圧を下回り、機器を停止させ、実用上使用できなくしてしまうことがある。さらに、この特性は、観測機器、通信機器、電気自動車、電力貯蔵機器といった極寒地でも使用されることのある機器への適用を妨げ、将来の適用範囲を狭めてしまう。

【0007】一方、電池位置の工夫や、加熱用のヒーターの取り付けといった機器側での改良によって、電池の温度が一定以下とならないようにすることも可能であるが、機器のコストアップ等につながるため、電池側での改良が望まれている。

【0008】本発明の課題は、上記問題を解決し、極低温領域における放電初期の放電電圧の降下を抑制し得るリチウムイオン二次電池を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明のリチウムイオン二次電池は、次の特徴を有するものである。

(1) 横軸が20°Cの環境下で1C放電を行なったときの放電容量を100%とする放電容量率、縦軸が放電電圧である放電曲線であって、-20°Cの環境下で1C放電を行なって得られたものが、極小値を有しない右下がりの曲線となり、上記-20°Cの環境下での放電による放電容量が、上記20°Cの環境下での放電による放電容量の60%以上であることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【0010】(2) 横軸が20°Cの環境下で1C放電を行なったときの放電容量を100%とする放電容量率、縦軸が放電電圧である放電曲線であって、-20°Cの環境下で1C放電を行なって得られたものが、放電容量率の増加方向に順に極小値と極大値とを有するものであり、極小値と極大値との差は0.1V以下、極小値と放電容量率0%のときの放電電圧との差は0.3V以下となっており、上記-20°Cの環境下での放電による放

電容量が、上記20°Cの環境下での放電による放電容量の60%以上であることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【0011】(3) 横軸が20°Cの環境下で1C放電を行なったときの放電容量を100%とする放電容量率、縦軸が放電電圧である放電曲線であって、-20°Cの環境下で1C放電を行なって得られたものが、放電容量率の増加方向に順に第一の極大値、極小値、第二の極大値を有するものであり、極小値と第二の極大値との差は0.1V以下、極小値と放電容量率0%のときの放電電圧との差は0.3V以下となっており、上記-20°Cの環境下での放電による放電容量が、上記20°Cの環境下での放電による放電容量の60%以上であることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明のリチウムイオン二次電池を詳細に説明する。図1～図3は、本発明のリチウムイオン二次電池の放電曲線の一例をそれぞれ示している。図1～3において横軸は放電容量率[%]、縦軸は放電電圧[V]を示している。各放電曲線は、-20°Cの環境下で1C放電を行なって得られたものである。横軸の放電容量率[%]は、20°Cの環境下で1C放電を行なったときの放電容量[mAh]を100%として算出したものであり、該放電容量に対する割合を示している。なお、放電時にカットオフ電圧を設定している場合においては、該放電容量はカットオフ電圧に達したときの放電容量とすれば良い。図1～図3の例では、カットオフ電圧がVFに設定されている。

【0013】図1の例では、放電曲線は極小値を有しない右下がりの曲線となっており、放電初期の急激な電圧降下は抑制されている。図2の例では、放電曲線は放電容量率の増加方向に順に極小値と極大値とを有しており、従来と同様に放電初期の段階で電圧降下が発生している。しかし、極小値と極大値との差△V1は0.1[V]以下、極小値と放電容量率が0%のときの放電電圧との差△V2は0.3[V]以下となっており、電圧降下の程度は従来に比べて小さいといえる。図3の例では、放電曲線は放電容量率の増加方向に順に第一の極大値、極小値、第二の極大値を有している。この場合においても従来と同様に放電初期の段階で電圧降下が発生している。しかし、極小値と第二の極大値との差△V1は0.1[V]以下、放電容量率が0%のときの放電電圧と極小値との差△V2は0.3[V]以下となっており、この場合も電圧降下の程度は従来に比べて小さいといえる。

【0014】このように、本発明のリチウムイオン二次電池を用いれば、極低温領域における放電初期の急激な電圧降下を抑制できる。さらに図1～図3に示すように、-20°Cの環境下での1C放電による放電容量[mAh]は、20°Cの環境下での1C放電による放電容量

[mAh]の60%以上になっており、極低温領域における放電容量の低下も小さいといえる。

【0015】図1～3に示す放電曲線をもつ本発明のリチウムイオン二次電池は、例えば正極活物質として、比表面積と平均粒径との積が下記の式(1)を満たすLi-C_xO_y系複合酸化物の粒状物を用い、正極活物質と一緒に正極に配合する正極用の導電材として、サイズの大きい導電材とサイズの小さい導電材との混合物を用いることによって得ることができる。本発明においても正極は、正極活物質に正極用の導電材やバインダーを混合させてなる正極活物質層を、集電体上に設けて得ができる。

$$7 \leq [20 / (\text{比表面積} \times \text{平均粒径})] \leq 9 \quad (\text{式1})$$

【0016】本発明のリチウムイオン二次電池において、正極活物質に用いられるLi-C_xO_y系複合酸化物としては、Li_{1-x}C_xO₂や、Li_AC_{0.5}M_xO₂で示されるものが好ましく用いられる。なお、後者において、Aは0.05～1.5、特には0.1～1.1となるのが好ましい。Xは0.01～0.5、特には0.02～0.2となるのが好ましい。元素M_xとしては、Zr、V、Cr、Mo、Mn、Fe、Ni等の周期率表の3～10族元素や、B、Al、Ge、Pb、Sn、Sb等の13～15族元素が挙げられる。

【0017】本発明のリチウムイオン二次電池を提供するため、正極活物質となるLi-C_xO_y系複合酸化物としては、上述したように、比表面積と平均粒径との積が上記の式(1)を満足する粒状物が用いられる。これは、20 / (比表面積 × 平均粒径) の値が、7未満であったり、9より大きいと、電極、特に正極に起因する電気抵抗が増加し、放電初期の急激な電圧降下を助長してしまうからである。

【0018】なお、比表面積および平均粒径の値は、本発明のリチウムイオン二次電池においては、平均粒径は10μm～25μm、特には14μm～22μmするのが好ましく、比表面積は0.1m²/g～0.3m²/g、特には0.15m²/g～0.25m²/gとなるのが好ましい。これは、平均粒径が10μm未満であると、異常な電池反応を起こしやすく、安全性が損なわれる虞があるからである。また25μmを越えると電気抵抗が大きくなってしまって、リチウムイオン二次電池の単位体積当たりのエネルギー密度を低減させるからである。また、比表面積が0.1m²/g未満であったり、0.3m²/gを越えると、リチウムイオン二次電池の充放電のサイクル特性を低下させるからである。

【0019】Li-C_xO_y系複合酸化物の粒状物の平均粒径の測定は以下の方法により行うことができる。最初に、測定対象となる粒状物を、水やエタノールなどの有機液体に投入し、35kHz～40kHz程度の超音波を付与して約2分間分散処理を行う。なお、測定対象となる粒状物の量は、分散処理後の分散液のレーザ透過率

(入射光量に対する出力光量の比)が70%～95%となる量とする。次に、この分散液をマイクロトラック粒度分析計にかけ、レーザー光の散乱により個々の粒子の粒径(D_1 、 D_2 、 D_3 …）、および各粒径毎の存在個数(N_1 、 N_2 、 N_3 …）を計測する。

【0020】なお、マイクロトラック粒度分析計では、観測された散乱強度分布に最も近い理論強度になる球形粒子群の粒径分布を算出している。即ち、粒子は、レーザー光の照射によって得られる投影像と同面積の断面円を持つ球体と想定され、この断面円の直径(球相当径)が粒径として計測される。

【0021】平均粒径(μm)は、上記で得られた個々の粒子の粒径(D)と各粒径毎の存在個数(N)とから、下記の式(2)にて算出される。

$$\text{平均粒径}(\mu\text{m}) = (\sum ND^3 / \sum N)^{1/3} \quad (\text{式2})$$

【0022】また、 $\text{Li}-\text{Co}$ 系複合酸化物の粒状物の比表面積は、「粉体の材料化学」〔荒井康夫著、初版第9刷、培風館(東京)発行、1995年〕の第178頁～第184頁に記載された吸着法のうち、窒素を吸着体とする気相吸着法(一点法)により行うことができる。

【0023】上記の式(1)を満たす $\text{Li}-\text{Co}$ 系複合酸化物の作製方法は、特に限定されないが、具体的には以下の方法が挙げられる。一の方法としては、出発原料となるリチウム化合物とコバルト化合物とを、コバルトとリチウムとの原子比が1:1～0.8:1となるように混合し、その混合物を温度700°C～1200°Cの大気雰囲気下で、3時間～5時間加熱する等して反応させ、さらに反応して出来たものを粉碎して粒状物とし、その中から上記の式(1)を満たすもののみを採取するといった方法が挙げられる。

【0024】他の方法としては、上記の粉碎して得られた粒状物をさらに熱処理する方法、例えば、粒状物を400°C～750°C、特には450°C～700°C程度の温度下で0.5時間～50時間、特には1時間～20時間程度加熱する方法が挙げられる。なお、このとき粒状物としては平均粒径が10μm～25μmの範囲内にあるものを用いるのが好ましい。このように、粒状物に熱処理を行なった場合は、粒状物の平均粒径を殆ど変化させずに比表面積を減少させることができるので、上記の式(1)を満たす $\text{Li}-\text{Co}$ 系複合酸化物を容易に得ることができる。

【0025】また、この粒状物の熱処理は、どのような雰囲気下でも行うことができ、例えば、大気雰囲気下や、窒素又はアルゴンといった不活性ガス雰囲気下で行うことができる。但し、雰囲気中に炭酸ガスが存在すると、炭酸リチウムが生じて不純物の含有量が増大するおそれがあるため、炭酸ガスの分圧が10mmHg程度以下の雰囲気下で行うのが好ましい。

【0026】出発原料となるリチウム化合物としては、酸化リチウム、水酸化リチウム、ハロゲン化リチウム、

硝酸リチウム、しう酸リチウム、炭酸リチウム等や、これらの混合物が挙げられる。コバルト化合物としては、酸化コバルト、水酸化コバルト、ハロゲン化コバルト、硝酸コバルト、しう酸コバルト、炭酸コバルト等や、これらの混合物が挙げられる。なお、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-x}\text{Me}_y\text{O}_2$ で示される $\text{Li}-\text{Co}$ 系複合酸化物を製造するのであれば、リチウム化合物とコバルト化合物との混合物に、置換元素の化合物を必要量添加すれば良い。

【0027】本発明のリチウムイオン二次電池を提供するため、正極用の導電材としては、上述したようにサイズの大きい導電材と小さい導電材との混合物が用いられる。この場合、サイズの小さい導電材は正極活物質の粒子表面に集合して該表面を導電性とし、サイズの大きい導電材は導電化された正極活物質の粒子間に入り、該粒子間を電気的に接続する。このため、導電性を示さないはずのセラミックス材料で形成された正極活物質が導電性を示すことになり、正極の抵抗成分を低減させる。よって、放電初期の急激な電圧降下の抑制を図ることができるようになる。

【0028】本発明で用いられる正極用の導電材には、サイズの小さい導電材の形状の違いにより二つの態様がある。第一の態様は、粒状のサイズの大きい導電材(以下、「第一の導電材」という。)と、粒状のサイズの小さい導電材(以下、「第二の導電材」という。)との混合物である。第二の態様は、粒状のサイズの大きい導電材(以下、「第一の導電材」という。)と、繊維状のサイズの小さい導電材(以下、「第三の導電材」という。)との混合物である。なお、本発明でいう「粒状」には、鱗片状、球状、擬似球状、塊状、ウィスカーラーなどが含まれるが、特に限定するものではない。

【0029】第一の導電材としては、従来よりリチウムイオン二次電池で使用されている炭素材料を用いることができる。例えば、人造または天然の黒鉛類；アセチレン・ブラック、オイルファーネス・ブラック、イクストラコンダクティブファーネス・ブラックなどのカーボンブラック類等が挙げられる。これらの炭素材料のうち、第一の導電材においては、黒鉛類、特に結晶格子の面間距離(d_{002})が0.34nm以下、c軸方向の結晶子寸法(L_c)が10nm以上の黒鉛化炭素が好ましく用いられる。

【0030】なお、結晶格子の面間距離(d_{002})およびc軸方向の結晶子寸法(L_c)は、日本学術振興会法により測定することができる。以下に具体的に説明する。最初に、X線標準用高純度シリコンをメノウ乳鉢で325メッシュ標準篩以下に粉碎して標準物質を作製し、この標準物質と被測定試料の黒鉛化炭素とをメノウ乳鉢で混合(黒鉛化炭素100重量%に対して標準物質10重量%)してX線用試料を作製する。このX線用試料は、X線回析装置(理学電機社製RINT2000、

X線源: Cu K α 線)の試料板に均一に充填する。次に、X線管球への印加電圧を40kV、印加電流を50mAに設定し、更に走査範囲を $2\theta = 23.5^\circ$ ~ 29.5° 、スキャンスピードを $0.25^\circ/\text{min}$ として、炭素の002ピークおよび標準物質の111ピークを測定する。続いて、得られたピーク位置およびその半値幅から、上記のX線回析装置に付属の黒鉛化度計算用ソフトを用いて、結晶格子の面間距離(d002)およびc軸方向の結晶子寸法(Lc)を算出する。

【0031】第一の導電材は、正極活物質の粒子同士の電気的接続を良好とするためのものであり、そのため小さすぎるとこの電気的接続の達成が難しくなる。一方、第一の導電材は大きすぎると正極活物質の最密充填を妨げてしまう。従って、第一の導電材としては、粒径が $3\mu\text{m}$ 以上のものを用いる必要があり、 $5\mu\text{m}$ ~ $25\mu\text{m}$ のものを用いるのが好ましい。さらに、比表面積において、 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以下、特に $1\text{m}^2/\text{g}$ ~ $10\text{m}^2/\text{g}$ のものを用いるのが好ましい。

【0032】なお、本発明でいう第一の導電材の粒径とは、第一の導電材を構成する粒子を球体と想定したときの断面円の直径(球相当径)をいい、上述のLi-CO系複合酸化物の場合と同様にマイクロトラック粒度分析計を用いて測定できる。

【0033】第二の導電材としても、上記の第一の導電材と同様に、人造または天然の黒鉛類；アセチレン・ブラック、オイルファーネス・ブラック、イクストラコンダクティブファーネス・ブラックなどのカーボンブラック類等といった炭素材料を用いることができる。

【0034】第二の導電材は、正極活物質の粒子の表面を導電化するためのものであり、そのため大きすぎるとこのような作用が乏しくなる。従って、第二の導電材としては、粒径が $2\mu\text{m}$ 以下のものを用いる必要があり、特に $1\mu\text{m}$ 以下のものを用いるのが好ましい。さらに、比表面積において、 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上、特に $15\text{m}^2/\text{g}$ 以上のものを用いるのが好ましい。

【0035】なお、本発明でいう第二の導電材の粒径も、第二の導電材を構成する粒子を球体と想定したときの断面円の直径(球相当径)である。第二の導電材の粒径の測定も、第一の導電材の場合と同様に、マイクロトラック粒度分析計を用いて測定できる。但し、粒径が $1\mu\text{m}$ 未満となると分散液中で粒子の凝集が生じてしまう傾向がある。このため、粒径が $1\mu\text{m}$ 未満の場合は、電子顕微鏡を用いるのが良い。具体的には、最初に視野に粒子が20個以上入るよう倍率を設定して電子顕微鏡写真を撮影する。次に、写真に写った各粒子の像の面積を算出し、さらにこの算出された面積から同面積を持つ円の直径を算出する。第二の導電材を構成する粒子は、この直径の断面円をもつ球体と想定し、この直径が第二の導電材の粒径となる。

【0036】第一の導電材および第二の導電材の比表面

積の測定は、上述のLi-CO系複合酸化物の場合と同様に、窒素を吸着体とする気相吸着法(一点)により行うことができる。

【0037】第三の導電材としては、各種炭素繊維を用いることができる。具体的には、気相成長法などにて製造した炭素繊維類、メソフェーズ系黒鉛化炭素などの黒鉛化炭素繊維類などが挙げられる。なお炭素繊維は、直線状のものであっても良いし、ループ状、螺旋状、その他の形状にカールしたものであっても良い。

【0038】第三の導電材も、第二の導電材と同様に、正極活物質の粒子の表面を導電化するためのものであり、そのため大きすぎるとこのような作用が乏しくなる。従って、第三の導電材としては、アスペクト比(繊維長/繊維径)が3以上、好ましくは10~50、繊維径が $2\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下のものが用いられる。

【0039】第三の導電材のアスペクト比および繊維径の測定は、粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の第二の導電材と同様に、電子顕微鏡を利用して行うことができる。具体的には、視野に繊維が20本以上入るよう倍率を設定して電子顕微鏡写真を撮影し、写真に写った各繊維の繊維径および繊維長をノギス等で測定することで行うことができる。なお、繊維長の測定は、繊維が直線状の場合であれば、一端と他端との最短距離を測定することにより行えれば良い。但し、繊維がカール等している場合であれば、繊維上に最も互いに離れる任意の二点を取り、この二点間の距離を測定し、これを繊維長とすれば良い。

【0040】第一の導電材と、第二の導電材又は第三の導電材との混合比は、どちらか一方の比率が大きすぎたり、小さすぎたりすると、放電初期の急激な放電降下を助長させてしまう場合がある。従って、本発明においては、第二の導電材または第三の導電材は、第一の導電材100重量部に対し、1重量部~200重量部であるのが好ましい。なお、導電性および安全性の向上を図り得る点からは、5重量部~100重量部、特には10重量部~50重量部であるのが好ましい。

【0041】第一の導電材と第二の導電材又は第三の導電材との合計使用量は、従来と同様に、例えばLi-CO系複合酸化物100重量部に対し、3重量部~15重量部程度とするれば良い。但し、本発明においては、サイズの異なる二種類の導電材を併用しているため、従来よりも少ない使用量、例えばLi-CO系複合酸化物100重量部に対し、3重量部~10重量部程度でも、正極活物質の粒子間に十分な電気的接続を付与できる。このため、Li-CO系複合酸化物の增量化を図ることができ、電池容量の増大を図ることができる。

【0042】なお、正極活物質層を形成するためのバインダーとしては、従来と同様のものが利用できる。例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、エチレン-プロピレン-ジエン系ポ

リマー等が挙げられる。また、集電体としても、従来と同様のものが利用できる。例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、チタン等で形成された箔やエキスパンドメタル等が挙げられる。

【0043】本発明のリチウムイオン二次電池において負極は、特に限定されるものではなく、従来と同様のものが利用できる。従って、本発明においても負極は、負極活物質にバインダーや必要に応じて導電材を混合させてなる負極活物質層を、集電体上に設けて得ることができる。

【0044】具体的には、負極活物質としては、従来より用いられている黒鉛化炭素や炭素繊維が挙げられる。負極活物質層を形成するためのバインダーとしては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、エチレンープロピレンージエン系ポリマー等が挙げられる。必要に応じて混合させる導電材としては、平均粒径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック等が挙げられる。集電体としては、銅、ニッケル、銀、ステンレス等で形成された箔やエキスパンドメタルが挙げられる。

【0045】本発明のリチウムイオン電池において、電解液は特に限定されないが、通常、塩類を有機溶媒に溶解させたものが使用される。塩類としては、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiAlCl_4 および $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等が好ましく、これらは、いずれか一種または二種以上を併用して用いることができる。有機溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルスルホキシド、スルホラン、アーブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなどが例示され、これらはいずれか一種または二種以上を混合して用いることができる。そのうちでも、ジエチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートから選ばれる少なくとも一種を含み、さらにエチレンカーボネートと、プロピレンカーボネートと、ジメチルカーボネートとを含む混合物が好ましく、該混合物を構成する各成分の混合比は、ジエチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートから選ばれる少なくとも一種においては、25体積%～50体積%であるのが好ましく、30体積%～35体積%であるのがより好ましい。エチレンカーボネートにおいては混合比が4体積%～20体積%であるのが好ましく、6体積%～18体積%であるのがより好ましい。プロピレンカーボネートにおいては、混合比が3体積%～17体積%であるのが好ましく、5体積%～15体積%であるのがより好ましい。また、ジメチルカーボネートにおいては混合比が40体積%を超えて60体積%以下であるのが好ましく、45体積%～

55体積%であるのがより好ましい。なお、ジエチルカーボネートとエチルメチルカーボネートの両方を使用する場合、これらの合計量が上記混合比を満たすものとする。なお、電解液中における塩類の濃度は、0.1～3モル/リットル程度が適当である。

【0046】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に示す。実際に、本発明のリチウムイオン二次電池の作製を行なった。

【0047】実施例1

〔正極の作製〕正極活物質となる LiC_0O_2 (平均粒径 $18\text{ }\mu\text{m}$ (島津製作所製 SALD-3000J で測定)、比表面積 $0.14\text{ m}^2/\text{g}$ 、20/(平均粒径 × 比表面積) : 7.9) 91重量部と、導電材となる粒径 $6\text{ }\mu\text{m}$ の球状黒鉛化炭素 (MCMB-6-28) 5重量部と、同じく粒径 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下のカーボンブラック (ケッテンブラック) 1重量部と、バインダーとなるポリフッ化ビニリデン (PVdF) 3重量部と、N-メチル-2-ピロリドン中に均一に分散してスラリーとした。このスラリーを集電体となるアルミニウム箔 (厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$) の両面上に塗布し、乾燥させ、ついで圧延処理し、アルミニウム箔の片面あたり 20 mg/cm^2 の LiC_0O_2 を有する正極を作製した。

【0048】〔負極の作製〕負極活物質となる繊維状黒鉛化炭素 (メルプロンミルド FM-14) 95重量部と、負極バインダーとなるポリフッ化ビニリデン (PVdF) 5重量部と、N-メチル-2-ピロリドン 50重量部とを混合してスラリー化し、このスラリーを集電体となる銅箔 (厚み $14\text{ }\mu\text{m}$) の両面に塗布し、乾燥させた。次に、この銅箔に圧延処理を行い、負極を得た。

【0049】〔電解液の調製〕電解液は、エチレンカーボート (EC) 11体積%、プロピレンカーボネート (PC) 9体積%、ジエチルカーボネート (DEC) 4体積%、エチルメチルカーボネート (EMC) 29体積%およびジメチルカーボネート (DMC) 47体積%の混合溶媒に、 LiPF_6 を濃度が 1 mol/L となるように溶解させて調製した。

【0050】〔リチウムイオン二次電池の組立〕上記で作製した正極と負極とを、多孔質のポリエチレン-ポリプロピレン複合セパレーターを介して捲巻し、これを円筒型の電池缶 (外径 18 mm 、高さ 65 mm) に収容した。さらに、上記で得た電解液をセパレーターに含浸させ、本発明のリチウムイオン二次電池を得た。

【0051】〔放電試験〕上記で得られたリチウムイオン二次電池について室温で充電を行なった。なお、1600mAの定電流で電圧が4.2Vまで充電を行なった後、続いて4.2V定電圧で充電を行い、全充電時間が3.5時間になったところで充電終了とした。その後、これを-20℃の大気雰囲気中に24時間放置した。次に、この-20℃の大気雰囲気中で1.0C (1600

mAh) / 2. 5 V カットオフで放電を行い、その時の放電容量率 [%] と放電電圧 [V] を測定し、横軸を放電容量率 [%] 、縦軸を放電電圧 [V] としてグラフ化した。その結果、グラフ（放電曲線）は図1と同様の極小値をもたない右下がりのグラフとなり、急激な電圧降下は確認されなかった。

【0052】なお、放電容量率 [%] は、20°Cの温度下で1C放電をカットオフ電圧2. 5 Vで行なったときの放電容量を100%としている。また、放電容量変化率 [%] および中間電圧 [V] についても算出したところ結果は表1に示す通りとなった。放電容量変化率 [%] は、-20°Cでの1C放電におけるカットオフ電圧 (2. 5 V) に到達した時の放電容量 [mAh] を、20°Cでの1C放電におけるカットオフ電圧 (2. 5 V) に到達した時の放電容量 [mAh] で割って求めている。中間電圧は、-20°Cでの1. 0C放電におけるカットオフ電圧 (2. 5 V) に到達したときの放電容量 [mAh] の50%に達したときの放電容量 [mAh] と、そのときの放電エネルギー [mWh] から求めている。

【0053】実施例2

正極活物質に、平均粒径が $1.7 \mu\text{m}$ 、比表面積が $0.16 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $20/\text{(平均粒径} \times \text{比表面積)}$ が 7.4 の LiCoO_2 を用い、その他は実施例1と同様にして正極を作製した。そして、この正極を用いること以外は実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を組み立てた。

【0054】上記のリチウムイオン二次電池について、実施例1と同様の条件で放電試験を行い、横軸を放電容量率 [%] 、縦軸を放電電圧 [V] としてグラフ化した。その結果、グラフ（放電曲線）は図1と同様の極小値をもたない右下がりのグラフとなり、急激な電圧降下は確認されなかった。また、実施例1と同様にして、放電容量変化率 [%] と中間電圧 [V] についても算出したところ、結果は表1に示す通りであった。

【0055】実施例3

導電材として、粒径 $8 \mu\text{m}$ の球状黒鉛化炭素5重量部と、粒径 $0.05 \mu\text{m}$ 以下のカーボンブラック1重量部とを用い、その他は実施例1と同様にして正極を作製した。そして、この正極を用いること以外は実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を組み立てた。

【0056】上記のリチウムイオン二次電池について、実施例1と同様の条件で放電試験を行い、横軸を放電容量率 [%] 、縦軸を放電電圧 [V] としてグラフ化した。その結果、グラフ（放電曲線）は図2と同様の放電容量率の増加方向に順に極小値 (3. 77 [V]) と極大値 (3. 85 [V]) とを有するが、極小値と極大値との差 $\Delta V 1$ は $0.1 [V]$ 以下、極小値と放電容量率 0% のときの放電電圧との差 $\Delta V 2$ は $0.3 [V]$ 以下のグラフとなり、急激な電圧降下は確認されなかった。

なお、上記 $\Delta V 1$ と $\Delta V 2$ を表1に示す。また、実施例1と同様にして、放電容量変化率 [%] と中間電圧 [V] についても算出したところ、結果は表1に示す通りであった。

【0057】実施例4

負極活物質となる繊維状黒鉛化炭素（メルブロンミルド FM-14）を92重量部に、負極バインダーとなるポリフッ化ビニリデン（PVdF）を8重量部に変更した以外は、実施例1と同様にして、負極を作製した。そして、この負極を用いること以外は実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を組み立てた。

【0058】上記のリチウムイオン二次電池について、実施例1と同様の条件で放電試験を行い、横軸を放電容量率 [%] 、縦軸を放電電圧 [V] としてグラフ化した。その結果、グラフ（放電曲線）は図2と同様の放電容量率の増加方向に順に極小値 (3. 81 [V]) と極大値 (3. 88 [V]) とを有するが、極小値と極大値との差 $\Delta V 1$ は $0.1 [V]$ 以下、極小値と放電容量率 0% のときの放電電圧との差は $0.3 [V]$ 以下のグラフとなり、急激な電圧降下は確認されなかった。なお、上記 $\Delta V 1$ と $\Delta V 2$ を表1に示す。また、実施例1と同様にして、放電容量変化率 [%] と中間電圧 [V] についても算出したところ、結果は表1に示す通りであった。

【0059】実施例5

正極活物質に、平均粒径が $1.5 \mu\text{m}$ 、比表面積が $0.15 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $20/\text{(平均粒径} \times \text{比表面積)}$ が 8.9 の LiCoO_2 を用い、導電材に、粒径 $4 \mu\text{m}$ の球状黒鉛化炭素5重量部と、粒径 $0.08 \mu\text{m}$ 以下のカーボンブラック1重量部とを用い、その他は実施例1と同様にして正極を作製した。また、負極活物質となる繊維状黒鉛化炭素（メルブロンミルド FM-14）を93重量部に、負極バインダーとなるポリフッ化ビニリデン（PVdF）を7重量部に変更した以外は、実施例1と同様にして、負極を作製した。そして、この正極および負極を用い、他は実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を組み立てた。

【0060】上記のリチウムイオン二次電池について、実施例1と同様の条件で放電試験を行い、横軸を放電容量率 [%] 、縦軸を放電電圧 [V] としてグラフ化した。その結果、グラフ（放電曲線）は図3と同様の放電容量率の増加方向に順に第一の極大値 (3. 95 [V]) 、極小値 (3. 82 [V]) 、第二の極大値 (3. 88 [V]) を有するが、極小値と第二の極大値との差 $\Delta V 1$ は $0.1 [V]$ 以下、放電容量率が 0% のときの放電電圧と極小値との差 $\Delta V 2$ は $0.3 [V]$ 以下のグラフとなり、急激な電圧降下は確認されなかった。なお、上記 $\Delta V 1$ と $\Delta V 2$ を表1に示す。また、実施例1と同様にして、放電容量変化率 [%] と中間電圧 [V] についても算出したところ、結果は表1に示す通りであった。

りであった。

【0061】比較例1

正極用の導電材として粒径3 μm の球状黒鉛化炭素(6重量部)のみを用いて正極を作製した以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池の作製を行なった。この得られたリチウムイオン二次電池についても実施例1と同様の条件で放電を行い、横軸を放電容量率[%]、縦軸を放電電圧[V]としてグラフ化を行なった。結果、放電容量率[%]の増加方向に順に極小値と極大値とを有するグラフとなった。極小値と極大値との差 ΔV_1 は表1に示すように0.33[V]であった。また、極小値は2.80[V]、放電容量率が0%のときの放電電圧と極小値との差 ΔV_2 は0.30[V]となっており、急激な電圧低下が確認された。なお、放電容量変化率[%]および中間電圧[V]についても、実施例1と同様に算出した(表1)。

【0062】比較例2

正極用の導電材として粒径0.1 μm のカーボンブラック(1重量部)のみを用いて正極を作製した以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池の作製を行なった。この得られたリチウムイオン二次電池についても実施例1と同様の条件で放電を行い、横軸を放電容量

率[%]、縦軸を放電電圧[V]としてグラフ化を行なった。結果、比較例1と同様の放電容量率[%]の増加方向に順に極小値と極大値とを有するグラフとなった。極小値と極大値との差 ΔV_1 は表1に示すように0.28[V]であった。また、極小値は2.90[V]、放電容量率が0%のときの放電電圧と極小値との差 ΔV_2 は0.60[V]となっており、比較例1と同様に急激な電圧低下が確認された。なお、放電容量変化率[%]および中間電圧[V]についても、実施例1と同様に算出した(表1)。

【0063】比較例3

正極活物質としてLiCoO₂系活物質(平均粒径1.8 μm 、比表面積0.20 m^2/g (島津製作所製SAL-D-3000Jで測定)、20/(平均粒径×比表面積):5.6)91重量部を用いて正極を作製した以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池の作製を行なった。この得られたリチウムイオン二次電池についても実施例1と同様の条件で放電を行ったが、本例のリチウムイオン二次電池については放電できず、グラフ化は出来なかった。

【0064】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3
$\Delta V_1[\text{V}]$	極小値 なし	極小値 なし	0.08	0.07	0.06	0.33	0.28	放電不可
$\Delta V_2[\text{V}]$			0.12	0.14	0.13	0.30	0.60	
極小値[V]			3.7	3.81	3.82	2.80	2.90	
中間電圧[V]	3.20	3.18	3.21	3.22	3.19	2.83	2.91	放電不可
放電容量変化率 [%]	94	92	91	94	90	36	52	放電不可

【0065】上記表1の結果から、実施例のリチウムイオン二次電池を用いれば、比較例のリチウムイオン二次電池に比べ、極低温時の放電電圧の急激な降下を抑制できることが分かる。さらに、放電容量[mAh]や中間電圧の低下も抑制できることが分かる。

【0066】

【発明の効果】このように本発明のリチウム二次電池を用いれば、従来のリチウムイオン二次電池に比べ、極低温時の放電電圧を安定化させることができる。よって、機器側の改良を行うことなく、低温下で用いられる機器の駆動源としても使用できる。本発明により、リチウムイオン二次電池の適用範囲の拡大を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のリチウムイオン二次電池の放電曲線の一例を示す図である。

【図2】本発明のリチウムイオン二次電池の放電曲線の他の例を示す図である。

【図3】本発明のリチウムイオン二次電池の放電曲線の他の例を示す図である。

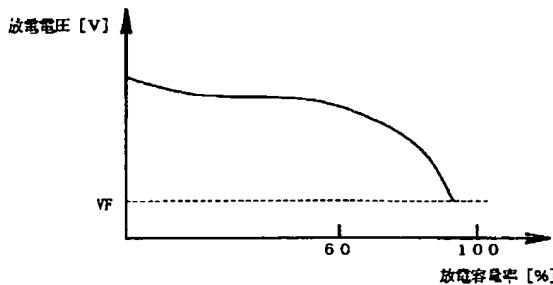
【符号の説明】

ΔV_1 極小値と極大値(第二の極大値)との差

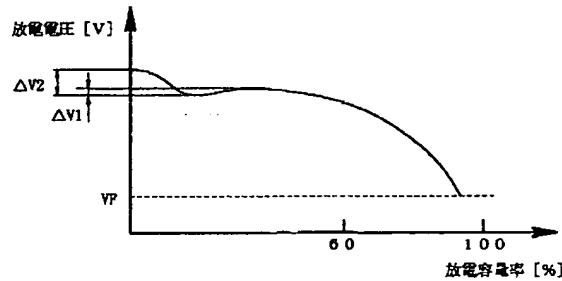
ΔV_2 極小値と放電容量率0%のときの放電電圧との差

VF カットオフ電圧

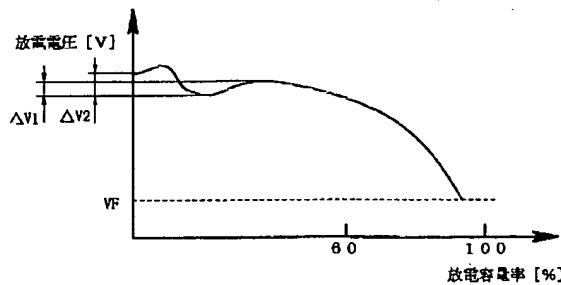
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 木津 賢一

兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線
工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 浅野 光洋

愛知県安城市住吉町1丁目4番1号 三菱
電線工業株式会社中部支店内

(72)発明者 森内 健

兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線
工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 立石 和幸

兵庫県尼崎市東向島西之町8番地 三菱電
線工業株式会社内

(72)発明者 御書 至

兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線
工業株式会社伊丹製作所内

F ターム(参考) 5H029 AJ03 AK03 AL06 AM03 AM04

AM05 AM07 HJ14 HJ17 HJ18

HJ19

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2001-185218**
(43)Date of publication of application : **06.07.2001**

(51)Int.CI. **H01M 10/40**

(21)Application number : **2000-310596** (71)Applicant : **MITSUBISHI CABLE IND LTD**

(22)Date of filing : **11.10.2000** (72)Inventor : **ZUSHI TOSHIHIRO
KAMAUCHI MASAHIRO
KIZU KENICHI
ASANO MITSUHIRO
MORIUCHI TAKESHI
TATEISHI KAZUYUKI
GOSHIO ITARU**

(30)Priority

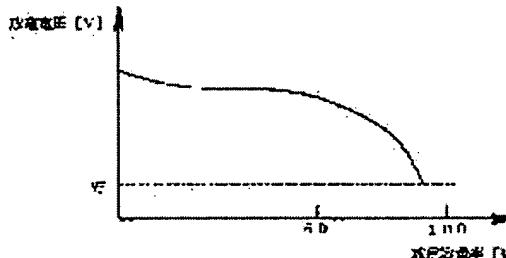
Priority number : **11290300** Priority date : **12.10.1999** Priority country : **JP**

(54) LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium ion secondary battery, in which the reduction of the discharge voltage at the initial period in the cryogenic temperature region can be restrained.

SOLUTION: By using a particle substance of Li-Co series complex oxide satisfying equation $[7 \leq 20 / (\text{specific surface area} \times \text{average particle size}) \leq 9]$ as a positive electrode active substance, and further, by using a mixture of large-sized electrically conductive materials and small-sized electrically conductive materials as electrically conductive materials for positive electrode, which are combined in a positive electrode with the positive electrode active substance, a lithium ion secondary battery is made so that a discharge curve (horizontal axis: discharge capacity rate [%], vertical axis: discharge voltage [V]) which is obtained by 1C discharge in the environment of -20°C has a downward curve toward the right side without the minimum value.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.02.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 19.03.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3323485

[Date of registration] 28.06.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2002-06565

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 17.04.2002

[Date of extinction of right]

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The rate of discharge capacity which makes 100% discharge capacity when an axis of abscissa performs 1C discharge under a 20-degree C environment, An axis of ordinate is the discharge curve which is discharge voltage, and what was obtained by performing 1C discharge under the -20-degree C environment The rechargeable lithium-ion battery characterized by the discharge capacity by the discharge under a -20 above-mentioned degrees C environment being 60% or more of the discharge capacity by the discharge under a 20 above-mentioned degrees C environment by the lower right which does not have the minimal value serving as a curve of **.

[Claim 2] The rate of discharge capacity which makes 100% discharge capacity when an axis of abscissa performs 1C discharge under a 20-degree C environment, An axis of ordinate is the discharge curve which is discharge voltage, and what was obtained by performing 1C discharge under the -20-degree C environment It is what has the minimal value and the maximal value in order in the increment direction of the rate of discharge capacity. In the difference of the minimal value and the maximal value, the difference of less than [0.1V], the minimal value, and the discharge voltage at the time of 0% of rates of discharge capacity is less than [0.3V]. The rechargeable lithium-ion battery characterized by the discharge capacity by the discharge under a -20 above-mentioned degrees C environment being 60% or more of the discharge capacity by the discharge under a 20 above-mentioned degrees C environment.

[Claim 3] The rate of discharge capacity which makes 100% discharge capacity when an axis of abscissa performs 1C discharge under a 20-degree C environment, An axis of ordinate is the discharge curve which is discharge voltage, and what was obtained by performing 1C discharge under the -20-degree C environment It is what has the first maximal value, the minimal value, and the second maximal value in order in the increment direction of the rate of discharge capacity. In the difference of the minimal value and the second maximal value, the difference of less than [0.1V], the minimal value, and the discharge voltage at the time of 0% of rates of discharge capacity is less than [0.3V]. The rechargeable lithium-ion battery characterized by the discharge capacity by the discharge under a -20 above-mentioned degrees C environment being 60% or more of the discharge capacity by the discharge under a 20 above-mentioned degrees C environment.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a rechargeable lithium-ion battery.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since rechargeable lithium-ion batteries are a high energy

consistency and a high voltage compared with a nickel cadmium cell etc., adoption is progressing quickly in recent years as a driving source of pocket devices, such as a cellular phone and a notebook sized personal computer. Furthermore, it is thought in the future that the range of an adoption device spreads.

[0003] Generally the rechargeable lithium-ion battery has the structure which comes to put the separator into which the electrolytic solution was infiltrated with a sheet-like positive electrode and a sheet-like negative electrode. A positive electrode and a negative electrode prepare the positive-active-material layer or negative-electrode active material layer which makes positive active material or a negative-electrode active material come to mix electric conduction material, a binder, etc. on charge collectors, such as a metallic foil, and are formed. The granular object is used as positive active material and a negative-electrode active material.

[0004] Moreover, in the rechargeable lithium-ion battery, in order that a metal lithium may tend to react with water, the nonaqueous type electrolytic solution is used. For this reason, a rechargeable lithium-ion battery can discharge also in a temperature field 0 degree C or less.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, when it comes to a very-low-temperature field -20 degrees C or less, in the conventional rechargeable lithium-ion battery, there is a property that discharge voltage descends rapidly in the phase in early stages of discharge. that is, although the discharge curve (axis-of-abscissa: -- rate of discharge capacity [%] and axis-of-ordinate: -- discharge voltage [V]) of a rechargeable lithium-ion battery usually becomes what has the minimal value and the maximal value in order in the increment direction of the rate of discharge capacity under low temperature For example, under the -20-degree C environment, those with 0.5 [V] - 1.0[V] extent and the big voltage drop in the phase in early stages of discharge have produced the difference of the minimal value and the maximal value for the difference of 0.3 [V] - 0.5 [V] extent, the minimal value, and the discharge voltage at the time of 0% of rates of discharge capacity.

[0006] Therefore, discharge voltage may be less than the halt electrical potential difference set as the device depending on the case, may stop a device, and may carry out by the ability not using it practically. Furthermore, this property will bar application to the device which may be used also with arctic backgrounds, such as an observation device, communication equipment, an electric vehicle, and a stationary-energy-storage device, and will narrow future applicability.

[0007] On the other hand, although it is also possible to make it the temperature of a cell not become below fixed by amelioration by the side of devices, such as a device of a cell location and installation of the heater for heating, since it leads to the cost rise of a device etc., amelioration by the side of a cell is desired.

[0008] The technical problem of this invention solves the above-mentioned problem, and is to offer the rechargeable lithium-ion battery which can control descent of the discharge voltage in early stages of discharge in a very-low-temperature field.

[0009]

[Means for Solving the Problem] The rechargeable lithium-ion battery of this invention has the following description.

(1) The rate of discharge capacity which makes 100% discharge capacity when an axis of

abscissa performs 1C discharge under a 20-degree C environment, An axis of ordinate is the discharge curve which is discharge voltage, and what was obtained by performing 1C discharge under the -20-degree C environment The rechargeable lithium-ion battery characterized by the discharge capacity by the discharge under a -20 above-mentioned degrees C environment being 60% or more of the discharge capacity by the discharge under a 20 above-mentioned degrees C environment by the lower right which does not have the minimal value serving as a curve of **.

[0010] (2) The rate of discharge capacity which makes 100% discharge capacity when an axis of abscissa performs 1C discharge under a 20-degree C environment, An axis of ordinate is the discharge curve which is discharge voltage, and what was obtained by performing 1C discharge under the -20-degree C environment It is what has the minimal value and the maximal value in order in the increment direction of the rate of discharge capacity. In the difference of the minimal value and the maximal value, the difference of less than [0.1V], the minimal value, and the discharge voltage at the time of 0% of rates of discharge capacity is less than [0.3V]. The rechargeable lithium-ion battery characterized by the discharge capacity by the discharge under a -20 above-mentioned degrees C environment being 60% or more of the discharge capacity by the discharge under a 20 above-mentioned degrees C environment.

[0011] (3) The rate of discharge capacity which makes 100% discharge capacity when an axis of abscissa performs 1C discharge under a 20-degree C environment, An axis of ordinate is the discharge curve which is discharge voltage, and what was obtained by performing 1C discharge under the -20-degree C environment It is what has the first maximal value, the minimal value, and the second maximal value in order in the increment direction of the rate of discharge capacity. In the difference of the minimal value and the second maximal value, the difference of less than [0.1V], the minimal value, and the discharge voltage at the time of 0% of rates of discharge capacity is less than [0.3V]. The rechargeable lithium-ion battery characterized by the discharge capacity by the discharge under a -20 above-mentioned degrees C environment being 60% or more of the discharge capacity by the discharge under a 20 above-mentioned degrees C environment.

[0012]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the rechargeable lithium-ion battery of this invention is explained to a detail. Drawing 1 - drawing 3 show an example of the discharge curve of the rechargeable lithium-ion battery of this invention, respectively. In drawing 1 -3, an axis of abscissa shows the rate of discharge capacity [%], and the axis of ordinate shows discharge voltage [V]. Under a -20-degree C environment, each discharge curve performs 1C discharge, and is obtained. The rate of discharge capacity of an axis of abscissa [%] computes the discharge capacity [mAh] when performing 1C discharge under a 20-degree C environment as 100%, and shows the rate to this discharge capacity. In addition, what is necessary is just to let this discharge capacity be the discharge capacity when reaching cut-off voltage, when cut-off voltage is set up at the time of discharge. In the example of drawing 1 - drawing 3 , cut-off voltage is set as VF.

[0013] In the example of drawing 1 , the lower right where a discharge curve does not have the minimal value serves as a curve of **, and the rapid voltage drop in early stages of discharge is controlled. In the example of drawing 2 , the discharge curve has the minimal value and the maximal value in order in the increment direction of the rate of

discharge capacity, and the voltage drop has occurred in the phase in early stages of discharge as usual. However, difference deltaV1 of the minimal value and the maximal value Difference deltaV2 with discharge voltage in case below 0.1 [V], the minimal value, and the rate of discharge capacity are 0% It has become below 0.3 [V] and extent of a voltage drop can be said to be small compared with the former. In the example of drawing 3, the discharge curve has the first maximal value, the minimal value, and the second maximal value in order in the increment direction of the rate of discharge capacity. Also in this case, the voltage drop has occurred in the phase in early stages of discharge as usual. However, the difference deltaV2 of discharge voltage in case the rate of discharge capacity is 0%, and the minimal value has become below 0.3 [V] below 0.1 [V], and the difference deltaV1 of the minimal value and the second maximal value can say that extent of a voltage drop is small compared with the former also in this case.

[0014] Thus, if the rechargeable lithium-ion battery of this invention is used, the rapid voltage drop in early stages of discharge in a very-low-temperature field can be controlled. As furthermore shown in drawing 1 - drawing 3, the discharge capacity [mAh] by 1C discharge under a -20-degree C environment has turned into 60% or more of the discharge capacity [mAh] by 1C discharge under a 20-degree C environment, and the fall of the discharge capacity in a very-low-temperature field can also be referred to as small.

[0015] The rechargeable lithium-ion battery of this invention with the discharge curve shown in drawing 1 - 3 can be obtained by using the mixture of the electric conduction material with large size as electric conduction material for positive electrodes and the small electric conduction material of size which the product of specific surface area and mean particle diameter blends with a positive electrode together with positive active material as positive active material using the granular object of the Li-Co system multiple oxide which fills the following formula (1). Also in this invention, the positive-active-material layer which makes positive active material come to mix the electric conduction material and binder for positive electrodes can be prepared on a charge collector, and a positive electrode can obtain it.

$$7 \leq [20 / (\text{specific-surface-area} \times \text{mean particle diameter})] \leq 9 \quad (\text{formula 1})$$

[0016] As a Li-Co system multiple oxide used for positive active material in the rechargeable lithium-ion battery of this invention, it is LiCoO_2 . $\text{LiA Co}_{1-X} \text{Me}_X \text{O}_2$ What is shown is used preferably. In addition, in the latter, it is desirable 0.05-1.5, and that especially A sets to 0.1-1.1. It is desirable 0.01 to 0.5 and that especially X sets to 0.02-0.2. As an element Me, 3 - 10 group element of periodic tables, such as Zr, V, Cr, Mo, Mn, Fe, and nickel, and 13 - 15 group elements, such as B, aluminum, germanium, Pb, Sn, and Sb, are mentioned.

[0017] In order to offer the rechargeable lithium-ion battery of this invention, as mentioned above, as a Li-Co system multiple oxide used as positive active material, the granular object with which the product of specific surface area and mean particle diameter is satisfied of the above-mentioned formula (1) is used. This is because the value of $20 / (\text{specific-surface-area} \times \text{mean particle diameter})$ is less than seven, or the electric resistance which originates in an electrode, especially a positive electrode if larger than 9 increases and the rapid voltage drop in early stages of discharge is promoted.

[0018] In addition, as for specific surface area and the value of a mean diameter, in the

rechargeable lithium-ion battery of this invention, it is desirable that especially a mean diameter sets 10 micrometers - 25 micrometers to 14 micrometers - 22 micrometers, and it is desirable 0.1m² / g-0.3m² / g, and to set especially specific surface area to 0.15m² / g-0.25m² / g. This is because there is a possibility that a lifting and the safety to like may be spoiled in an unusual cell reaction as mean particle diameter is less than 10 micrometers. Moreover, it is because electric resistance will become large and the energy density per unit volume of a rechargeable lithium-ion battery will be reduced, if 25 micrometers is exceeded. Moreover, it is because the cycle property of the charge and discharge of a rechargeable lithium-ion battery will be reduced if specific surface area is under 0.1m² / g or exceeds 0.3m² / g.

[0019] Measurement of the mean particle diameter of the granular object of a Li-Co system multiple oxide can be performed by the following approaches. The granular object used as the measuring object is fed into organic liquids, such as water and ethanol, a 35kHz - about 40kHz supersonic wave is given to the beginning, and distributed processing is performed to it for about 2 minutes. In addition, let the amount of the granular object used as the measuring object be the amount from which the laser permeability (ratio of the output quantity of light to the amount of incident light) of the dispersion liquid after distributed processing becomes 70% - 95%. Next, these dispersion liquid are applied to a micro truck grading-analysis meter, and the particle size (D1, D2, D3 ..) of each particle and the existence number (N1, N2, N3 ...) for every particle size are measured by dispersion of laser light.

[0020] In addition, with the micro truck grading-analysis plan, the particle size distribution of a globular form particle group which becomes the theoretical strength nearest to the observed dispersion intensity distribution is computed. That is, particles are assumed to be the projection image acquired by the exposure of laser light, and a solid sphere with the cross-section circle of this area, and this cross-section diameter of circle (spherical equivalent diameter) is measured as a particle size.

[0021] Mean particle diameter (micrometer) is computed by the following formula (2) from the particle size (D) of each particle and the existence number (N) for every particle size which were obtained above.

$$\text{Mean-particle-diameter (micrometer)} = (\sigma_{ND}^3 / \sigma_N)^{1/3} \quad (\text{formula 2})$$

[0022] Moreover, specific surface area of the granular object of a Li-Co system multiple oxide can be performed by the gas-phase-adsorption method (one point method for BET method) which makes nitrogen adsorbent among the adsorption processes indicated by 178th page - the 184th page of "the ingredient chemistry [Yasuo Arai work, the 9th ** of the first edition, the Baifukan (Tokyo) issue, and 1995] of fine particles."

[0023] Although especially the production approach of the Li-Co system multiple oxide which fills the above-mentioned formula (1) is not limited, the following approaches are specifically mentioned. As the approach of 1, the lithium compound and cobalt compound used as a start raw material are mixed so that the atomic ratio of cobalt and a lithium may be set to 1:1 to 0.8:1. The mixture under an atmospheric-air ambient atmosphere with a temperature of 700 degrees C - 1200 degrees C What it made it react by carrying out to heat for 3 hours to 5 hours etc., reacted further, and was made is ground, it considers as a granular object, and the method of extracting only what fills the above-mentioned formula (1) out of it is mentioned.

[0024] As other approaches, the approach of heat-treating further the granular object

which the above ground and was obtained, for example, the method of heating especially especially 400 degrees C - 750 degrees C of granular objects under the temperature of 450 degrees C - about 700 degrees C for 1 hour to about 20 hours for 0.5 hours to 50 hours, is mentioned. In addition, it is desirable to use the thing in within the limits whose mean particle diameter is 10 micrometers - 25 micrometers as a granular object at this time. Thus, since specific surface area can be decreased without changing most mean particle diameter of a granular object when it heat-treats in a granular object, the Li-Co system multiple oxide which fills the above-mentioned formula (1) can be obtained easily.

[0025] Moreover, heat treatment of this granular object can be performed under any ambient atmospheres, for example, it can carry out under an atmospheric-air ambient atmosphere and inert gas ambient atmospheres, such as nitrogen or an argon. However, since there is a possibility that a lithium carbonate may arise and the content of an impurity may increase when carbon dioxide gas exists in an ambient atmosphere, it is desirable that the partial pressure of carbon dioxide gas carries out under the ambient atmosphere below 10mmHg extent.

[0026] As a lithium compound used as a start raw material, lithium oxide, a lithium hydroxide, lithium halide, a lithium nitrate, an oxalic acid lithium, lithium carbonates, etc. and such mixture are mentioned. As a cobalt compound, cobalt oxide, cobalt hydroxide, halogenation cobalt, a cobalt nitrate, oxalic acid cobalt, cobalt carbonate, etc. and such mixture are mentioned. In addition, $\text{LiA Co}_{1-X} \text{Me}_X \text{O}_2$ What is necessary is just to carry out initial-complement addition of the compound of a permutation element at the mixture of a lithium compound and a cobalt compound, if the Li-Co system multiple oxide shown is manufactured.

[0027] In order to offer the rechargeable lithium-ion battery of this invention, as mentioned above, as electric conduction material for positive electrodes, the mixture of the large electric conduction material of size and small electric conduction material is used. In this case, the small electric conduction material of size gathers on the particle front face of positive active material, and makes this front face conductivity, and the large electric conduction material of size enters between the particles of the electric-conduction-ized positive active material, and connects between these particles electrically. For this reason, the positive active material formed with the ceramic ingredient in which conductivity should not be shown will show conductivity, and reduces the resistance component of a positive electrode. Therefore, control of the rapid voltage drop in early stages of discharge can be aimed at now.

[0028] There are two modes in the electric conduction material for positive electrodes used by this invention by the difference in the configuration of the small electric conduction material of size. The first mode is the mixture of the large electric conduction material (henceforth "the first electric conduction material") of granular size, and the small electric conduction material (henceforth "the second electric conduction material") of granular size. The second mode is the mixture of the large electric conduction material (henceforth "the first electric conduction material") of granular size, and the small electric conduction material (henceforth "the third electric conduction material") of fibrous size. In addition, although the shape of the shape of a scale, a globular shape, a false globular shape, massive, and a whisker etc. is included in "it being granular" as used in the field of this invention, it does not limit especially.

[0029] As first electric conduction material, the carbon material currently conventionally used with the rechargeable lithium-ion battery can be used. For example, artificial or natural graphites; carbon black, such as acetylene black, oil furnace black, and IKUSUTORAKONDAKUTIBU furnace black, is mentioned. In the first electric conduction material, graphitized carbon 10nm or more is preferably used [the face to face dimension (d002) of graphites, especially a crystal lattice] for the microcrystal dimension (Lc) of 0.34nm or less and the direction of a c-axis among these carbon materials.

[0030] in addition, the face to face dimension (d002) of a crystal lattice and the microcrystal dimension (Lc) of the direction of a c-axis -- Japan Society for the Promotion of Science -- it can measure by law. It explains concretely below. First, an agate mortar grinds the high purity silicon for X-ray criteria below to a 325-mesh standard sieve, the standard substance is produced, this standard substance and graphitized carbon of a device under test are mixed with an agate mortar (it is 10 % of the weight of standard substance to 100 % of the weight of graphitized carbon), and the sample for X-rays is produced. The sample plate of X-ray diffraction equipment (RINT2000 by Rigaku Corp., X line source:CuK alpha rays) is filled up with this sample for X-rays at homogeneity. Next, the applied voltage to an X-ray tube is set as 40kV, force current is set as 50mA, further, a scanning zone is set 2theta=23.5 degree -29.5 degree, and 002 carbonaceous peaks and 111 peaks of the standard substance are measured by setting scanning speed to 0.25 degrees / min. Then, the face to face dimension (d002) of a crystal lattice and the microcrystal dimension (Lc) of the direction of a c-axis are computed from the obtained peak location and its half-value width using attached degree-of-graphitization calculating software to above X-ray diffraction equipment.

[0031] If the first electric conduction material is for making good electrical installation of the particles of positive active material, therefore is too small, achievement of this electrical installation will become difficult. On the other hand, if the first electric conduction material is too large, it will bar the closest packing of positive active material. Therefore, as first electric conduction material, particle size needs to use a thing 3 micrometers or more, and it is desirable to use what is 5 micrometers - 25 micrometers. Furthermore, in specific surface area, it is desirable to use the thing of 1m² / g-10m² / g especially below 20m² / g.

[0032] In addition, the particle size of the first electric conduction material as used in the field of this invention means the cross-section diameter of circle (spherical equivalent diameter) when assuming the particle which constitutes the first electric conduction material to be a solid sphere, and it can measure using a micro truck grading-analysis meter like the case of an above-mentioned Li-Co system multiple oxide.

[0033] A carbon material called carbon black, such as artificial or natural graphites; acetylene black, oil furnace black, and IKUSUTORAKONDAKUTIBU furnace black, can be used like the first above-mentioned electric conduction material also as second electric conduction material.

[0034] Such an operation will become scarce, if the second electric conduction material is for electric-conduction-izing the front face of the particle of positive active material, therefore is too large. Therefore, it is desirable that particle size needs to use a thing 2 micrometers or less, and uses a thing 1 micrometer or less especially as second electric

conduction material. Furthermore, in specific surface area, it is desirable to use the thing 15m² / more than g especially more than 10m² / g.

[0035] In addition, the particle size of the second electric conduction material as used in the field of this invention is also a cross-section diameter of circle (spherical equivalent diameter) when assuming the particle which constitutes the second electric conduction material to be a solid sphere. Measurement of the particle size of the second electric conduction material as well as the case of the first electric conduction material can be measured using a micro truck grading-analysis meter. However, when particle size is set to less than 1 micrometer, there is an inclination which condensation of a particle produces in dispersion liquid. For this reason, when particle size is less than 1 micrometer, it is good to use an electron microscope. A scale factor is set up and, specifically, an electron microscope photograph is taken so that 20 or more particles may go into a visual field first. Next, the area of the image of each particle in a photograph is computed, and the diameter of circle which has this area from this computed area further is computed. The particle which constitutes the second electric conduction material is assumed to be a solid sphere with the cross-section circle of this diameter, and this diameter turns into particle size of the second electric conduction material.

[0036] Measurement of the specific surface area of the first electric conduction material and the second electric conduction material can be performed like the case of an above-mentioned Li-Co system multiple oxide by the gas-phase-adsorption method (one point) which makes nitrogen adsorbent.

[0037] Various carbon fibers can be used as third electric conduction material.

Specifically, the graphitized-carbon fiber manufactured in vapor growth etc., such as carbon fibers and mesophase system graphitized carbon, is mentioned. In addition, a carbon fiber may be a straight-line-like thing and may curl in the shape of a loop formation, a swirl, and other configurations.

[0038] Like [the third electric conduction material] the second electric conduction material, it is for electric-conduction-izing the front face of the particle of positive active material, therefore if too large, such an operation will become scarce. Therefore, as third electric conduction material, 2 micrometers or less of things 1 micrometer or less are preferably used [an aspect ratio (fiber length/diameter of fiber)] for 10-50, and the diameter of fiber three or more.

[0039] Particle size can perform measurement of the aspect ratio of the third electric conduction material, and the diameter of fiber like the second electric conduction material 1 micrometer or less using an electron microscope. A scale factor can be set up, an electron microscope photograph can specifically be taken so that 20 or more fiber may go into a visual field, and the diameter of fiber and fiber length of each fiber in a photograph can be performed by measuring with slide calipers etc. In addition, what is necessary is just to perform measurement of fiber length by measuring the minimum distance of an end and the other end, if it is the case where fiber is a straight line-like. However, what is necessary is to take two points of arbitration which separate mutually, to measure this point to point distance, and just to let this be fiber length on fiber, if it is the case where fiber is carrying out curl etc.

[0040] The mixing ratio of the first electric conduction material, and the second electric conduction material or the third electric conduction material may have one of too large ratios, or if it is too small, it may make the rapid discharge descent in early stages of

discharge promote. Therefore, as for the second electric conduction material or the third electric conduction material, in this invention, it is desirable that it is the 1 weight section - 200 weight section to the first electric conduction material 100 weight section. In addition, from the point that improvement in conductivity and safety can be aimed at, it is especially desirable the 5 weight sections - 100 weight section and that it is 10 weight sections - 50 weight section.

[0041] **** of the amount of the sum total used with the first electric conduction material, the second electric conduction material, or the third electric conduction material made into 3 weight sections - 15 weight section extent to the Li-Co system multiple oxide 100 weight section is good as usual. However, in this invention, since two kinds of electric conduction material from which size differs is used together, electrical installation sufficient between the particles of positive active material can be given also with 3 weight sections - 10 weight section extent to the amount used smaller than before, for example, the Li-Co system multiple oxide 100 weight section. For this reason, weighting of a Li-Co system multiple oxide can be attained, and increase of cell capacity can be aimed at.

[0042] In addition, the same thing as usual can be used as a binder for forming a positive-active-material layer. For example, a polytetrafluoroethylene, polyvinylidene fluoride, polyethylene, and ethylene-propylene-diene system polymer etc. is mentioned. Moreover, the thing same also as a charge collector as usual can be used. For example, a foil, an expanded metal, etc. which were formed by aluminum, the aluminium alloy, titanium, etc. are mentioned.

[0043] In the rechargeable lithium-ion battery of this invention, especially a negative electrode is not limited and can use the same thing as usual. Therefore, also in this invention, the negative-electrode active material layer which makes a negative-electrode active material come to mix electric conduction material a binder and if needed can be prepared on a charge collector, and a negative electrode can obtain it.

[0044] Specifically as a negative-electrode active material, the graphitized carbon and the carbon fiber which are used conventionally are mentioned. As a binder for forming a negative-electrode active material layer, a polytetrafluoroethylene, polyvinylidene fluoride, polyethylene, and ethylene-propylene-diene system polymer etc. is mentioned. As electric conduction material mixed if needed, a mean diameter is mentioned for a natural graphite 5 micrometers or less, an artificial graphite, carbon black, etc. As a charge collector, the foil and expanded metal which were formed by copper, nickel, silver, stainless steel, etc. are mentioned.

[0045] In the lithium ion battery of this invention, although especially the electrolytic solution is not limited, what dissolved salts in the organic solvent is usually used. As salts, they are LiClO₄, LiBF₄, LiPF₆, LiAsF₆, and LiAlCl₄. And Li(CF₃SO₂)₂N etc. is desirable, and any one sort or two sorts or more can be used together and used for these. As an organic solvent, ethylene carbonate, propylene carbonate, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, ethyl methyl carbonate, dimethyl sulfoxide, a sulfolane, gamma-butyrolactone, 1, 2-dimethoxyethane, N,N-dimethylformamide, a tetrahydrofuran, 1, 3-dioxolane, 2-methyl tetrahydrofuran, diethylether, etc. are illustrated, and these can mix and use any one sort or two sorts or more. Among those, the mixture which is chosen from diethyl carbonate and ethyl methyl carbonate but and which contains ethylene carbonate, propylene carbonate, and dimethyl carbonate further including a kind at least

is desirable, as for the mixing ratio of each component which constitutes this mixture, it is desirable that is 25 volume % - 50 volume % for being chosen out of diethyl carbonate and ethyl methyl carbonate, and it is [in / at least / a kind] more desirable [a mixing ratio] that it is 30 volume % - 35 volume %. In ethylene carbonate, it is desirable that a mixing ratio is four volume % - 20 volume %, and it is more desirable that it is six volume % - 18 volume %. In propylene carbonate, it is desirable that a mixing ratio is three volume % - 17 volume %, and it is more desirable that it is five volume % - 15 volume %. Moreover, in dimethyl carbonate, it is desirable that a mixing ratio is below 60 volume % exceeding 40 volume %, and it is more desirable that it is 45 volume % - 55 volume %. in addition, the case where both diethyl carbonate and ethyl methyl carbonate are used -- these total quantities -- the above -- a mixing ratio shall be filled In addition, i. is suitable for the concentration of the salts in the electrolytic solution in about 0.1-3 mols /.

[0046]

[Example] Hereafter, an example is given and this invention is shown concretely. The rechargeable lithium-ion battery of this invention was actually produced.

[0047] The LiCoO₂ 91 (mean-particle-diameter [of 18 micrometers (Shimadzu SALD-3000 J measurement)], specific surface area of 0.14m² / g, 20/(mean-particle-diameter x specific surface area):7.9) weight section used as example 1 [production of positive electrode] positive active material, The nodular graphite-ized carbon (MCMB 6-28) 5 weight section with a particle size [used as electric conduction material] of 6 micrometers, Similarly, into the N-methyl-2-pyrrolidone, it distributed to homogeneity and the carbon black (KETCHIEN black) 1 weight section with a particle size of 0.1 micrometers or less and the polyvinylidene fluoride (PVdF) 3 weight section used as a binder were made into the slurry. Apply this slurry on both sides of the aluminium foil (20 micrometers in thickness) used as a charge collector, it is made to dry, subsequently rolling processing is carried out, and they are 20 mg/cm² per one side of aluminium foil. LiCoO₂ The positive electrode which it has was produced.

[0048] [Production of a negative electrode] The fibrous graphitized-carbon (mel prong MIRUDO FM-14) 95 weight section used as a negative-electrode active material, the polyvinylidene fluoride (PVdF) 5 weight section used as a negative-electrode binder, and the N-methyl-2-pyrrolidone 50 weight section were mixed and slurred, and both sides of the copper foil (thickness of 14 micrometers) used as a charge collector were made to apply and dry this slurry. Next, rolling processing was performed to this copper foil, and the negative electrode was obtained.

[0049] [Preparation of the electrolytic solution] The electrolytic solution is LiPF₆ to the mixed solvent of ethylene car (boat EC) 11 volume %, (propylene carbonate PC) 9 volume %, diethyl carbonate (DEC) 4 volume %, ethyl methyl carbonate (EMC) 29 volume %, and dimethyl carbonate (DMC) 47 volume %. It was made to dissolve so that concentration may serve as 1 mol/L, and prepared.

[0050] [Assembly of a rechargeable lithium-ion battery] The positive electrode and negative electrode which were produced above were ****(ed) through the porous polyethylene-polypropylene compound separator, and this was held in the cylindrical cell can (the outer diameter of 18mm, height of 65mm). Furthermore, the electrolytic solution obtained above was infiltrated into the separator, and the rechargeable lithium-ion battery of this invention was obtained.

[0051] [Spark test] It charged at the room temperature about the rechargeable lithium-ion battery obtained above. In addition, after the electrical potential difference charged to 4.2V by 1600mA constant current, it charged by 4.2V constant voltage continuously, and considered as charge termination in the place where all the charging times became in 3.5 hours. Then, this was left in the -20-degree C atmospheric-air ambient atmosphere for 24 hours. Next, it discharged by the 1.0C (1600mAh) / 2.5V cut-off in this -20-degree C atmospheric-air ambient atmosphere, and the rate of discharge capacity [%] and discharge voltage [V] at that time were measured, and it graph-ized, having used the axis of ordinate as discharge voltage [V] by having used the axis of abscissa into the rate of discharge capacity [%]. Consequently, the lower right without the minimal value as drawing 1 with the same graph (discharge curve) became the graph of **, and the rapid voltage drop was not checked.

[0052] In addition, the rate of discharge capacity [%] makes 100% discharge capacity when performing 1C discharge by cut-off voltage 2.5V under the temperature of 20 degrees C. Moreover, when computed also about discharge capacity rate of change [%] and intermediate voltage [V], the result became as it was shown in Table 1. The discharge capacity [mAh] when reaching the cut-off voltage (2.5V) in 1C discharge at -20 degrees C is broken by discharge capacity [mAh] when reaching the cut-off voltage (2.5V) in 1C discharge at 20 degrees C, and discharge capacity rate of change [%] is calculating it. It is asking for intermediate voltage from the discharge capacity [mAh] and the spark discharge energy at the time [mWh] when reaching 50% of the discharge capacity [mAh] when reaching the cut-off voltage (2.5V) in 1.0C discharge at -20 degrees C.

[0053] Mean particle diameter used 17 micrometers, specific surface area used 0.16m²/g and LiCoO₂ of 20/(mean-particle-diameter x specific surface area) 7.4 for example 2 positive active material, and others produced the positive electrode like the example 1. And the rechargeable lithium-ion battery was assembled like the example 1 except using this positive electrode.

[0054] About the above-mentioned rechargeable lithium-ion battery, the spark test was performed on the same conditions as an example 1, and it graph-ized, having used the axis of ordinate as discharge voltage [V] by having used the axis of abscissa into the rate of discharge capacity [%]. Consequently, the lower right without the minimal value as drawing 1 with the same graph (discharge curve) became the graph of **, and the rapid voltage drop was not checked. Moreover, like the example 1, when computed also about discharge capacity rate of change [%] and intermediate voltage [V], the result was as being shown in Table 1.

[0055] Others produced the positive electrode like the example 1, using the nodular graphite-ized carbon 5 weight section with a particle size of 8 micrometers and the carbon black 1 weight section with a particle size of 0.05 micrometers or less as example 3 electric-conduction material. And the rechargeable lithium-ion battery was assembled like the example 1 except using this positive electrode.

[0056] About the above-mentioned rechargeable lithium-ion battery, the spark test was performed on the same conditions as an example 1, and it graph-ized, having used the axis of ordinate as discharge voltage [V] by having used the axis of abscissa into the rate of discharge capacity [%]. Consequently, although the graph (discharge curve) had the minimal value (3.77 [V]) and the maximal value (3.85 [V]) in order in the increment

direction of the same rate of discharge capacity as drawing 2, in the difference deltaV1 of the minimal value and the maximal value, the difference deltaV2 of below 0.1 [V], the minimal value, and the discharge voltage at the time of 0% of rates of discharge capacity became a graph below 0.3 [V], and the rapid voltage drop was not checked. In addition, the above delta V1 and delta V2 is shown in Table 1. Moreover, like the example 1, when computed also about discharge capacity rate of change [%] and intermediate voltage [V], the result was as being shown in Table 1.

[0057] The negative electrode was produced like the example 1 except having changed into 8 weight sections the polyvinylidene fluoride (PVdF) which serves as a negative-electrode binder at 92 weight sections in the fibrous graphitized carbon (mel prong MIRUDO FM-14) used as an example 4 negative-electrode active material. And the rechargeable lithium-ion battery was assembled like the example 1 except using this negative electrode.

[0058] About the above-mentioned rechargeable lithium-ion battery, the spark test was performed on the same conditions as an example 1, and it graph-ized, having used the axis of ordinate as discharge voltage [V] by having used the axis of abscissa into the rate of discharge capacity [%]. Consequently, although the graph (discharge curve) had the minimal value (3.81 [V]) and the maximal value (3.88 [V]) in order in the increment direction of the same rate of discharge capacity as drawing 2, the difference of the minimal value and the discharge voltage at the time of 0% of rates of discharge capacity became a graph below 0.3 [V] below 0.1 [V], and the rapid voltage drop was not checked for the difference deltaV1 of the minimal value and the maximal value. In addition, the above delta V1 and delta V2 is shown in Table 1. Moreover, like the example 1, when computed also about discharge capacity rate of change [%] and intermediate voltage [V], the result was as being shown in Table 1.

[0059] Mean particle diameter used 15 micrometers, specific surface area used 0.15m²/g and LiCoO₂ of 20/(mean-particle-diameter x specific surface area) 8.9 for example 5 positive active material, the nodular graphite-ized carbon 5 weight section with a particle size of 4 micrometers and the carbon black 1 weight section with a particle size of 0.08 micrometers or less were used for electric conduction material, and others produced the positive electrode like the example 1. Moreover, the negative electrode was produced like the example 1 except having changed into 7 weight sections the polyvinylidene fluoride (PVdF) which serves as a negative-electrode binder at 93 weight sections in the fibrous graphitized carbon (mel prong MIRUDO FM-14) used as a negative-electrode active material. And others assembled the rechargeable lithium-ion battery like the example 1 using this positive electrode and negative electrode.

[0060] About the above-mentioned rechargeable lithium-ion battery, the spark test was performed on the same conditions as an example 1, and it graph-ized, having used the axis of ordinate as discharge voltage [V] by having used the axis of abscissa into the rate of discharge capacity [%]. Consequently, although a graph (discharge curve) has the first maximal value (3.95 [V]), the minimal value (3.82 [V]), and the second maximal value (3.88 [V]) in order in the increment direction of the same rate of discharge capacity as drawing 3 The difference deltaV2 of discharge voltage in case below 0.1 [V] and the rate of discharge capacity are 0%, and the minimal value became a graph below 0.3 [V], and the rapid voltage drop was not checked for the difference deltaV1 of the minimal value and the second maximal value. In addition, the above delta V1 and delta V2 is shown in

Table 1. Moreover, like the example 1, when computed also about discharge capacity rate of change [%] and intermediate voltage [V], the result was as being shown in Table 1. [0061] The rechargeable lithium-ion battery was produced like the example 1 except having produced the positive electrode, using only nodular graphite-ized carbon (6 weight sections) with a particle size of 3 micrometers as electric conduction material for example of comparison 1 positive electrodes. It discharged on the conditions same also about this obtained rechargeable lithium-ion battery as an example 1, and graph-ization was performed by making an axis of ordinate into discharge voltage [V], having made the axis of abscissa as the rate of discharge capacity [%]. It became the graph which has the minimal value and the maximal value in order in the increment direction of a result and the rate of discharge capacity [%]. The difference deltaV1 of the minimal value and the maximal value was 0.33 [V] as shown in Table 1. Moreover, the difference deltaV2 of discharge voltage in case 2.80 [V] and the rate of discharge capacity of the minimal value are 0%, and the minimal value is 0.30 [V], and the rapid voltage drop was checked. In addition, it computed about discharge capacity rate of change [%] and intermediate voltage [V] as well as an example 1 (Table 1).

[0062] The rechargeable lithium-ion battery was produced like the example 1 except having produced the positive electrode, using only carbon black (1 weight section) with a particle size of 0.1 micrometers as electric conduction material for example of comparison 2 positive electrodes. It discharged on the conditions same also about this obtained rechargeable lithium-ion battery as an example 1, and graph-ization was performed by making an axis of ordinate into discharge voltage [V], having made the axis of abscissa as the rate of discharge capacity [%]. It became the graph which has the minimal value and the maximal value in order in the increment direction of the same rate of discharge capacity as a result and the example 1 of a comparison [%]. The difference deltaV1 of the minimal value and the maximal value was 0.28 [V] as shown in Table 1. Moreover, the difference deltaV2 of discharge voltage in case 2.90 [V] and the discharge floor area ratio of the minimal value are 0%, and the minimal value is 0.60 [V], and the rapid voltage drop was checked like the example 1 of a comparison. In addition, it computed about discharge capacity rate of change [%] and intermediate voltage [V] as well as an example 1 (Table 1).

[0063] It is LiCoO₂ as example of comparison 3 positive active material. The rechargeable lithium-ion battery was produced like the example 1 except having produced the positive electrode using the system active material (mean-particle-diameter [of 18 micrometers], specific surface area of 0.20m² / g (Shimadzu SALD- 3000 J measurement), 20/(mean-particle-diameter x specific surface area):5.6) 91 weight section. Although discharged on the conditions same also about this obtained rechargeable lithium-ion battery as an example 1, it could not discharge about the rechargeable lithium-ion battery of this example, and graph-ization was not completed.

[0064]

[Table 1]

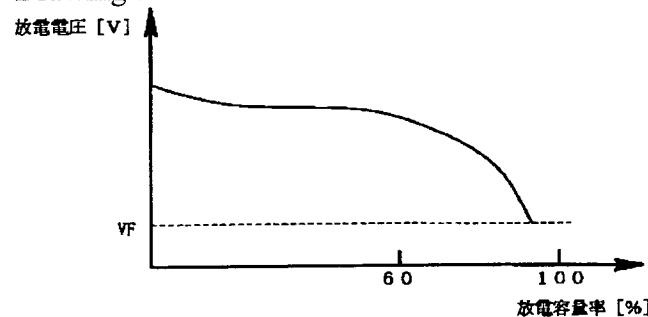
	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3
$\Delta V1 [V]$	極小値 なし	極小値 なし	0.08	0.07	0.06	0.33	0.28	放電不可
$\Delta V2 [V]$			0.12	0.14	0.13	0.30	0.60	
極小値 [V]			3.77	3.81	3.82	2.80	2.90	
中間電圧 [V]	3.20	3.18	3.21	3.22	3.19	2.83	2.91	放電不可
放電容量変化率 [%]	94	92	91	94	90	36	52	放電不可

[0065] The result of the above-mentioned table 1 shows that a rapid descent of the discharge voltage at the time of very low temperature can be controlled compared with the rechargeable lithium-ion battery of the example of a comparison, if the rechargeable lithium-ion battery of an example is used. Furthermore, it turns out that the fall of discharge capacity [mAh] and intermediate voltage can also be controlled.

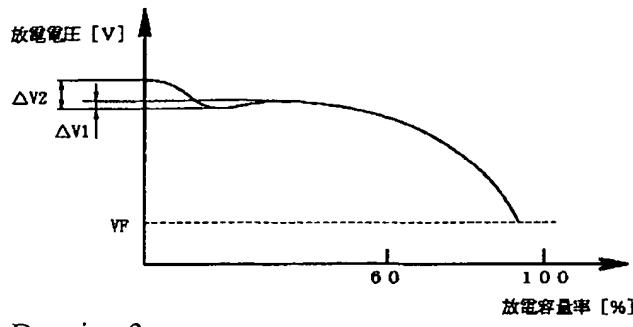
[0066]

[Effect of the Invention] Thus, if the lithium secondary battery of this invention is used, compared with the conventional rechargeable lithium-ion battery, the discharge voltage at the time of very low temperature can be stabilized. Therefore, it can be used also as a driving source of the device used under low temperature, without performing amelioration by the side of a device. By this invention, expansion of the applicability of a rechargeable lithium-ion battery can be aimed at.

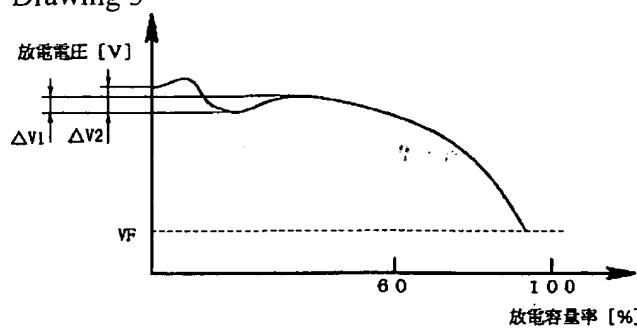
Drawing 1



Drawing 2



Drawing 3



THIS PAGE BLANK (USPTO)